

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-221383

(43)Date of publication of application : 04.09.1989

(51)Int.Cl. C07F 7/08

(21)Application number : 63-044622

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

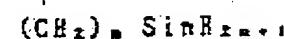
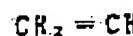
(22)Date of filing : 29.02.1988

(72)Inventor : ITO MASAYOSHI
TAKEUCHI AKIRA
IWATA KENJI
KOBAYASHI MINEO

(54) ORGANOSILICON COMPOUND

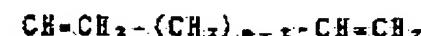
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (m is 5W20; n is 1W3).



USE: A raw material for organosilicon industry, which can be used as a basic material in place of an alkylchlorosilane based compound.

PREPARATION: An unsaturated hydrocarbon expressed by formula II (example; 1,7-octadiene) is hydrosilylated with a hydrogenated silicon compound expressed by the formula SiH_{2n+2} (example; SiH₄).



[

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-221383

⑥Int. Cl.⁴

C 07 F 7/08

識別記号

庁内整理番号

C-8018-4H

⑪公開 平成1年(1989)9月4日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

④発明の名称 有機ケイ素化合物

②特願 昭63-44622

②出願 昭63(1988)2月29日

②発明者 伊藤 正義 神奈川県横浜市栄区長尾町58-3

②発明者 武内亮 神奈川県鎌倉市長谷4丁目1-28

②発明者 岩田健二 神奈川県横浜市栄区亀井町13-26

②発明者 小林峰生 神奈川県横浜市栄区飯島町2070

⑦出願人 三井東庄化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明細書

1. 発明の名称

有機ケイ素化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $CH_2=CH$ $(CH_2)_m SiH_{n+1}$

(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で表される有機ケイ素化合物。

(2) 一般式 $CH=CH_2-(CH_2)_{m-2}-CH=CH_2$ (ただし、mは5乃至20の正の整数)で表される不飽和炭化水素を、一般式 SiH_{n+1} (ただし、nは1、2もしくは3)で表される水素化ケイ素化合物でヒドロシリル化することを特徴とする一般式。 $CH_2=CH$ $(CH_2)_m - SiH_{n+1}$

(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で表される有機ケイ素化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

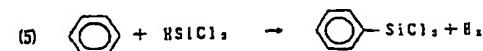
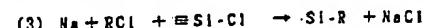
産業上の利用分野

本発明は、一般式 $CH_2=CH$
 $(CH_2)_m SiH_{n+1}$

(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で表される有機ケイ素化合物およびその製造方法に関する。

従来の技術

有機ケイ素化合物とは、一般にSi-C結合を有する化合物の総称であり、現在シリコーン(ポリオルガノシロキサン)に代表されるように、有機ケイ素化合物の工業的発展はすさまじい。有機ケイ素化合物の製造法はいくつか知られ、代表的なものとして以下の方法があげられる。



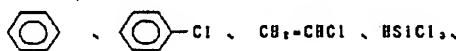


(1)は、Rochowの直接法で、金属ケイ素とハロゲン化炭化水素とから直接有機ケイ素化合物を製造するもので、現在の有機ケイ素工業において最も重要な基幹原料であるアルキルクロロシランを製造する方法である。ハロゲン化炭化水素 BCl_3 としては、メチルクロライドやクロルベンゼンが工業化されていて、これ以外のハロゲン化炭化水素は收率も低く工業的ではない。

一方、(2)はグリニャール法、(3)は金属ナトリウムによる脱塩素反応であり、任意のアルキル基を導入できるが、グリニャール試薬、金属ナトリウムが高価で経済的でない。

しかし、(4)は本発明に類似する方法であるが、原料は HSiCl_3 や直接法で副生する $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ などに限定されるという大きな問題点がある。

その他、(5)、(6)はいずれも高温反応で、原料も



や $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 等のごく限られたものに限定される。

以上述べたように現在の有機ケイ素工業の基礎原料はメチルもしくはフェニルクロロシラン類が大部分であり、これらのケイ素化合物を出発原料に用いて、種々のシリコーン、シランカップリング剤、シリル化剤などの機能性物質が開発されてきた。

しかしながら、クロロシラン類を基礎原料とする従来の有機ケイ素工業プロセスの問題点は、概して①塩化水素の発生を伴うなどクロル系であるためプロセス廃食が大きいこと、②反応工程が多く複雑であること、③原料的制約からメチル系が中心で、アルキル基の少なくとも一個はメチル基を含むものであること、等である。

一方、シリル基類($-\text{SiH}_{m+1}$)を含有する化合物は、従来トリクロロシリル基を有する化合物を還元することで合成は可能であったが、還元剤が高価なこともあり、その利用が考えられることは殆どなかった。 SiH_4 とアルケンまたはアルキンと

のヒドロシリル化反応(付加反応)により、アルキルシランやアルケニルシランを合成することは可能であるが、従来 SiH_4 の入手が困難で高価であったことからその研究も少なかった。わずかにツァイトシュリフト フュア ナチュールフォルシュンク (Z. Naturforsch.), 56, 444(1950); 同, 16, 207(1952); ツァイトシュリフト フュア アノルガニッセ ウント アルゲマイネ ヘミー (Z. Anorg. Allgem. Chem.) 273, 275(1953); ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイアティ (J. Am. Chem. Soc.) 76, 3897(1954); U.S. Pat. 2786862(1957) 等に報告例が散見されるに過ぎない。これらの報告によれば、この反応は反応温度が 400乃至 500°C と高く、無触媒、熱分解反応であり、かつ收率も低く、生成するシラン化合物の選択性のコントロールも不十分であった。

Si_2H_6 、 Si_3H_8 に関しては報告例はない。

発明が解決しようとする課題

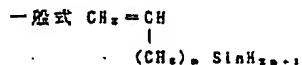
本発明の目的は、かかる問題点のない、機能性にすぐれた新しい有機ケイ素化合物およびその製

造法を提供するものである。

課題を解決するための手段および作用

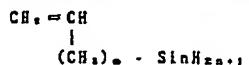
本発明者は、有機ケイ素工業用原料としての SiH_4 に着目、 SiH_4 から有機ケイ素化合物を合成する工業的ルートの開発に継続努力し、特定の原料を使用することによって本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、



(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で表される有機ケイ素化合物であり、更に、

一般式 $\text{CH}=\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (ただし、mは5乃至20の正の整数)で表される不飽和炭化水素を、一般式 SiH_{n+1} (ただし、nは1、2もしくは3)で表される水素化ケイ素化合物でヒドロシリル化することを特徴とする一般式



(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で表される有機ケイ素化合物の製造方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_m$ で示される新規な有機ケイ素化合物を提供するものである。具体的には、

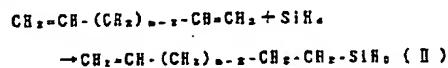
$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_0$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_1$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_0$ などである。

類似の化合物としては、古い過去にアリルシリラン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$) のチーグラー型触媒の重合例が見られるに過ぎない(ジャーナル オブ ポリマー サイエンス (Journal of Polymer Science), Vol 31, No 122, 181 (1958), イタリア特許 606018)。

$+ ((2n+1)/4) \text{LiCl} + ((2n+1)/4) \text{AlCl}_3 \quad (1)$

しかしこの方法は、還元剤が高価であること、原料とするクロロシリランが得がたいことから望ましい方法とは言えない。

経済的な方法は下式 (II) に示すように、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 によるジエンのヒドロシリル化である。



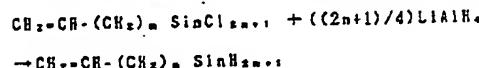
Si_2H_6 、 Si_3H_8 の場合も同様である。

原料として用いられる SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 は、近年の半導体産業の著しい発展に伴い、半導体用ガスとして大量生産され、最近、工業的に安価に入手できるようになったものである。 SiH_4 の製造方法としては、例えば、ケイ素のマグネシウム合金 (Mg_2Si 等) をハロゲン化水素酸の水溶液と反応させる方法、四塩化ケイ素を水素化リチウム等の還元剤で還元する方法、トリクロロシリランの不均化反応による方法等が公知であるが、例えば、本発明においては、この何れの方法で生産された

これらの化合物に含まれるシリル基類は反応性に富み、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{Cl}$ 、

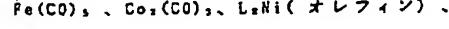
 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ などの種々の結合と反応し得る。これらの化合物はこの反応性を利用してシリル化剤、シリル化剤、撥水剤等に用いられ、また分子内の二重結合の重合性を利用してシリル基類を有するポリマーの重合用モノマーとして用いられる。シリル基類を含有するポリマーは更にコーティング剤、架橋剤、ハードコート剤、IPNなど種々の機能性材料として利用できる。更に本発明にかかる化合物は非クロル系であり、腐食等のプロセス上の問題は全くない。

次に本発明にかかる化合物の製造方法について述べる。製造方法はいくつかあり、例えば下式 (I) に示すように還元剤 LiAlH_4 を用いてクロロシリラン化合物を還元する方法がある。



ものも好適に使用することが可能である。一方の α 、 ω -ジエン類も近年、種々不飽和化合物の二重結合の異性化、もしくは不均化反応の開発により種々のものが工業的に製造されるようになってきている。

ヒドロシリル化反応は前述のように熱、光などの方法によっても行い得るが、好ましく本発明者らが別に提案しているように(特願昭62-88871、同62-89888、同62-307492)触媒を用いる方法が好ましい。触媒としては、周期律表(新実験化学講座、丸善株式会社発行(1977))における第Ⅳ族、第ⅥA族、第ⅦA族、第ⅤA族、第ⅣA族、第ⅢA族の金属からなる触媒またはこれらの金属の化合物を触媒構成成分に含む触媒である。例えば、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Cr 、 Mn 、 Mn 、 Ti 、 Re 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Hf もしくは Ta または La や Ce などのランタン系列の金属、 Ac や Th などのアクチニウム系列の金属などの金属:



L_xNiCl_2 、 $RuCl_2$ 、 L_xRhCl 、 L_xPd 、 L_xPdCl_2 、
 $IrCl_2$ 、 L_xPt 、 $[(\text{オレフィン})PtCl_2]_x$ 、
 H_2PtCl_4 、 $6H_2O$ 、 $Bu(CO)_2$ 、 $BuCl_2(P\phi_2)_2$ 、
 $Cr(CO)_3$ 、 $Mn_2(CO)_10$ （ただし ϕ はフェニル、 L
 ϕ は PR_3 もしくは PR_2 ）、
 $(C_6H_5)_2TiCl_2$ 、 $(C_6H_5)_2Ti(CH_3)_2$ 、
 $(C_6H_5)_2Ti(CH_2C_6H_5)_2$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、
 TiH_4 、 $Ti(OC_2H_5)_2(CH_2COCHCOCH_3)_2$ 、 $TiCl_2$ 、
 $TiO(CH_2COCHCOCH_3)_2$ 、 $Ti(OCH(CH_3))_4$ 、
 $(C_6H_5)_2ZrCl_2$ 、 $(C_6H_5)_2Zr(CH_3)_2$ 、 ZrH_4 、 $ZrCl_4$ 、
 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(CH_2COCHCOCH_3)_2$ 、 $(C_6H_5)_2ZrH_2$ 、
 $(C_6H_5)_2ZrHCl$ 、 $(C_6H_5)_2VCl_2$ 、 $(C_6H_5)_2V(CH_3)_2$ 、
 $V(CH_2COCHCOCH_3)_2$ 、 $(C_6H_5)_2V(CO)_2$ 、 $V(CO)_4$ 、
 VCi_2 、 $VO(CH_2COCHCOCH_3)_2$ 、 $Na(C_6H_5)_2V(CO)_2$ 、
 $VOCi_2$ 、 $TaCl_5$ 、 TaH 、 $Ta(OCH_3)_4$ 、
 $Sm(OCOCH_3)_2 \cdot xH_2O$ 、 $Sm(CR_2COCHCOCH_3)_2$ 、
 $SmCl_3$ 、 $(C_6H_5)_2HfCl_2$ 、 $CeCl_3$ 、 $Ge(OCOCH_3)_2$ 、
 $Ge(CH_2COCHCOCH_3)_2 \cdot xH_2O$ 、 $Y(CH_2COCHCOCH_3)_2$ 、
 YCl_3 、 $Y(OCOCH_3)_2$ 、 $Sc(OCOCH_3)_2 \cdot xH_2O$ 、
 $ScCl_3$ 、 $Sc(OCH(CH_3))_2$ 、 $NbCl_5$ 、 $Nb(OC_2H_5)_4$ 、

HbH_4 、 $Th(CH_2COCHCOCH_3)_2$ 、 $ThCl_4$

などの金属錯体、または活性炭やシリカ、アルミニウムなどの金属酸化物に担持させた金属もしくは過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチルニトリル等の過酸化物などがあげられる。

触媒は均一系または不均一系のものであり、これらは大部分は市販されていて容易に入手可能である。もちろん、これらは容易に合成することもできる。本発明は上述の金属またはその化合物を触媒の必須成分とするもので、これ以外の触媒成分を同時に含むことは勿論可能である。

本発明において、 SiH_4 と上述の炭化水素との反応は上記のような触媒の存在下に0～400℃で行われる。

この反応は、上記の反応温度と触媒を使用することを除くと特に制限はなく、気相、液相のいずれでも行い得る。

反応温度は0～400℃で、好ましくは50～200℃の範囲であり、触媒は均一、不均一のいずれでも良い。

Si_2H_6 、 Si_3H_8 の場合もこれに順する。

実施例

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

500mlのオートクレーブに、 SiH_4 を705mmol、1,7-オクタジエンを1350mmol、触媒として $Pt(P\phi_2)_2$ を0.23mmol仕込み、搅拌しながら反応温度80℃で20時間反応させた。この時の反応圧は40kg/cm²であった。反応終了後、生成物をガスクロマトグラフで分析したところ、主生成物は $CH_2=CH(CH_3)_2-SiH_3$ で、収量は295mmol (Siベースでの収率42%)であった。

分離後の $CH_2=CH(CH_3)_2-SiH_3$ に關し以下の結果を得た。

元素分析 C 67.49, H 12.84, Si 19.63 wt%

理論値 C 67.52, H 12.75, Si 19.73 wt%

IR 2150cm⁻¹ ($\nu Si-H$) 990cm⁻¹ ($\delta C-H$)

920cm⁻¹ ($\delta Si-H$)

NMR 0.8ppm ($-CH_2-SiH_3$)、1.40ppm ($-(CH_3)_2-$)、
 2.10ppm ($-CH_2-CH_2-$)、3.50ppm ($-SiH_3$)、

反応を気相で行う場合には、 SiH_4 とガス状アルケン、アルキン等の炭化水素化合物を固体触媒表面に導入し反応させる方法、液相で行う場合には、例えば触媒を含む液状の炭化水素化合物に SiH_4 を吹き込むなどの方法が採用できる。後者の場合には、ベンゼン、ヘプタン、ヘキサン、トルエンなどの SiH_4 またはアルケン、アルキン化合物と反応しない有機化合物を溶媒に用いることができる。反応圧には特に制限はないが、平衡上高圧であることが望ましく、また水素、アルゴン、窒素、ヘリウムなどのガス共存下で行うことができる。

反応温度は上記したように0～400℃、反応圧力は反応の平衡上、高圧であることが望ましいが、通常0～1000気圧、好ましくは0～100気圧である。また仕込モル比は目的とする生成物の種類により、任意に変更することが可能であり、特に臨界的に制限するものではないが、通常、(不飽和炭化水素/ SiH_4)=0.01～100の範囲である。また反応時間は、数分～数時間の範囲で任意に選択することが可能である。

特開平1-221383 (5)

4.90～5.30ppm($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$)

Mass 142 (M⁺)

上記化合物 30mmol を LiOC_2H_5 を含む $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 1963mL (理論値 1971 mL) であった。

実施例 2

実施例 1において、1,7-オクタジエンのかわりに1,9-デカジエン 715mmol を用いた以外は実施例 1と同様に実験を行った。得られた主生成物は $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{-SiH}_4$ で、収量は 317mmol (Siベースでの収率44%) であった。

元素分析 C 70.11, H 13.22, Si 16.33 wt%

理論値 C 70.50, H 13.02, Si 16.49 wt%

IR 2150cm⁻¹ (ν Si-H) 990cm⁻¹ (δ C-H)

920cm⁻¹ (δ Si-H)

NMR 0.8ppm (-CH₂-SiH₃)、1.40ppm(-CH₂-)、2.10ppm(-CH-CH₂-)、3.50ppm(-SiH₂)、4.90～5.30ppm($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$)

Mass 170 (M⁺)

上記化合物 30mmol を LiOC_2H_5 を含む $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 1955mL (理論値 1971 mL) であった。

液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 1954mL (理論値 1971 mL) であった。

実施例 3

実施例 1において、1,7-オクタジエンのかわりに1,13-テトラデカジエン 723mmol を用いた以外は実施例 1と同様に実験を行った。得られた主生成物は $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{-SiH}_4$ で、収量は 298mmol (Siベースでの収率41%) であった。

元素分析 C 74.04, H 13.44, Si 12.32 wt%

理論値 C 74.25, H 13.35, Si 12.40 wt%

IR 2150cm⁻¹ (ν Si-H) 990cm⁻¹ (δ C-H)

920cm⁻¹ (δ Si-H)

NMR 0.8ppm (-CH₂-SiH₃)、1.40ppm(-CH₂-)、2.10ppm(-CH-CH₂-)、3.50ppm(-SiH₂)、4.90～5.30ppm($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$)

Mass 226 (M⁺)

上記化合物 30mmol を LiOC_2H_5 を含む $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 1955mL (理論値 1971 mL) であった。

実施例 4

実施例 1において、 SiH_4 のかわりに Si_2H_6 713mmol、触媒に活性炭に Pt を 5 wt% 搭載させたものを 0.42mmol (Pt のモル数) を用いた以外は実施例 1と同様に実験を行った。得られた主生成物は $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{-Si}_2\text{H}_6$ で、収量は 83mmol (Siベースでの収率13%) であった。

元素分析 C 11.47, H 55.81, Si 32.39 wt%

理論値 C 11.69, H 55.73, Si 32.58 wt%

IR 2150cm⁻¹ (ν Si-H) 990cm⁻¹ (δ C-H)

920cm⁻¹ (δ Si-H)

NMR 0.8ppm (-CH₂-SiH₃)、1.40ppm(-CH₂-)、2.10ppm(-CH-CH₂-)、3.50ppm(-SiH₂)、4.90～5.30ppm($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$)

Mass 173 (M⁺)

上記化合物 30mmol を LiOC_2H_5 を含む $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 3338mL (理論値 3360 mL) であった。

発明の効果

本発明の方法によれば、近年の半導体産業の発展に伴い大量生産され、安価に入手できるように

なった SiH_4 を出発原料に用い、新たな有機ケイ素工業用原料として期待されるアルケニルシラン類およびその経済的で新規な合成ルートを提供することができる。本発明にかかるシラン類は、従来のアルキルクロロシラン系の基礎原料に好適に代替え可能なものであり、Si-H結合の高い反応性に起因して高機能性の付与が可能であり、また非クロロ系で腐食の心配がないなど多くの利点を有する有機ケイ素工業プロセスの開発を実現させるものである。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成6年(1994)11月22日

【公開番号】特開平1-221383

【公開日】平成1年(1989)9月4日

【年通号数】公開特許公報1-2214

【出願番号】特願昭63-44622

【国際特許分類第5版】

C07F 7/08 C 8018-4H

特許庁長官 (自認)

平成6年6月3日

特許庁長官 麻生謙

1. 事件の表示

昭和63年特許願第 44622号

2. 発明の名称

有機ケイ素化合物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区麹町三丁目2番5号

名称 (312) 三井東圧化学株式会社

代表者 佐藤彰夫

電話 03-3592-4384



4. 補正により増加する請求項の数 0

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

別紙のとおり (補正の対象の欄に記載した事項以外は内容に変更なし)

別紙

平成6年6月3日

1. 発明の名称

有機ケイ素化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (1)



(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で表される有機ケイ素化合物。

(2) 一般式 $\text{CH}=\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ (ただし、mは5乃至20の正の整数)で表される不飽和炭化水素を、一般式 $\text{Si}_2\text{H}_{4+n}$ (ただし、nは1、2もしくは3)で表される水素化ケイ素化合物でヒドロシリル化することを特徴とする一般式 (1)

(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で表される有機ケイ素化合物およびその製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、一般式 (1)

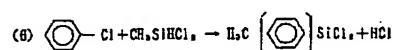
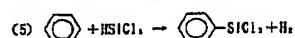


(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3)で表される有機ケイ素化合物およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

有機ケイ素化合物とは、一般に $\text{Si}-\text{C}$ 結合を有する化合物の総称であり、現在シリコーン（ポリオルガノシロキサン）に代表されるように、有機ケイ素化合物の発展はすさまじい。有機ケイ素化合物の製造法はいくつか知られ、代表的なものとして以下の方法があげられる。

- (1) $\text{Si}+\text{RCl} \rightarrow \text{R}_2\text{SiCl}_2, \text{R}_3\text{SiCl}, \text{RSiCl}_3, \text{RSiHCl}_2$
- (2) $\text{nRMgX} + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{R}_2\text{SiCl}_2, \dots + \text{nMgClX}$ (Xはハロゲン原子)
- (3) $\text{Na}+\text{RCl} \rightarrow \text{Si}-\text{Cl} \rightarrow \text{Si}-\text{R}+\text{NaCl}$
- (4) $\text{CH}_3\text{SiHCl}_3 + \text{RCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$

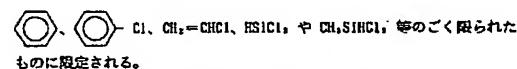


(1) は、Rochowの直接法で、金属ケイ素とハロゲン化炭化水素とから直接有機ケイ素化合物を製造するもので、現在の有機ケイ素工業において最も重要な基幹原料であるアルキルクロロシランを製造する方法である。ハロゲン化炭化水素 RCl としては、メチルクロライドやクロルベンゼンが工業化されていて、これ以外のハロゲン化炭化水素は収率も低く工業的ではない。

一方、(2) はグリニャール法、(3) は金属ナトリウムによる脱塩素反応であり、任意のアルキル基を導入できるが、グリニャール試薬、金属ナトリウムが高価で経済的でない。

しかし、(4) は本発明に類似する方法であるが、原料は HSiCl_3 や直接法で副生する $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ などに限定されるという大きな問題点がある。

その他、(5)、(6) はいずれも高温反応で、原料も



以上述べたように現在の有機ケイ素工業の基礎原料はメチルもしくはフェニル

至った。

すなわち本発明は、一般式 (1)



(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3) で表される有機ケイ素化合物であり、更に、一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (ただし、mは5乃至20の正の整数) で表される不飽和炭化水素を、一般式 SiH_{2n+1} (ただし、nは1、2もしくは3) で表される水素化ケイ素化合物でヒドロシリル化することを特徴とする一般式 (1)



(ただし、mは5乃至20の正の整数、nは1、2もしくは3) で表される有機ケイ素化合物の製造方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_{2n+1}$ で示される斬新な有機ケイ素化合物を提供するものである。具体的には、

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_3, \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_2, \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_1, \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_0, \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_1, \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_2, \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_3, \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_0, \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_1, \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_2, \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_3$ などである。

クロロシラン類が大部分であり、これらのケイ素化合物を出发原料に用いて、種々のシリコーン、シランカップリング剤、シリル化剤などの機能性物質が開発されてきた。

しかしながら、クロロシラン類を基礎原料とする従来の有機ケイ素工業プロセスの問題点は、既して①塩化水素の発生を伴うなどクロル系であるためプロセス廃食が大きいこと、②反応工程が多く複雑であること、③原料的割高からメチル系が中心で、アルキル基の少なくとも一個はメチル基を含むものであること、等である。

一方、シリル基類 ($-\text{SiH}_{2n+1}$) を含むする化合物は、従来トリクロロシリル基を有する化合物を還元することで合成は可能であったが、還元剤が高価なこともあり、その利用が考えられることは殆どなかった。 SiH_3 とアルケンまたはアルキンとのヒドロシリル化反応（付加反応）により、アルキルシランやアルケニルシランを合成することは可能であるが、従来 SiH_3 の入手が困難で高価であったことからその研究も少なかった。わずかにツァイトシュリフト フュア ナチュールフルシュンク (Z. Naturforsch.), 5b, 444 (1950); 同, 5b, 207 (1952); ツァイトシュリフト フュア アノルガニッシャ ウント アルゲマイネ ヘミー (Z. Anorg. Allg. Chem.) 273, 275 (1953); ジャーナル オブ アメリカンケミカル ソサイアティ (J. Am. Chem. Soc.) 76, 3897 (1954); U. S. Pat. 2786862 (1955) 等に報告例が散見されるに過ぎない。これらの報告によれば、この反応は反応温度が 400乃至 500 °C と高く、無触媒、熱分解反応であり、かつ収率も低く、生成するシラン化合物の選択性のコントロールも不充分であった。

しかしながら、 SiH_2 、 SiH_1 に関しては報告例はない。

【発明が解決しようとする課題】

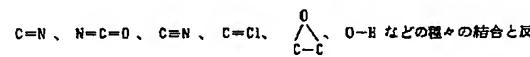
本発明の目的は、かかる問題点のない、機能性に優れた新しい有機ケイ素化合物およびその製造法を提供するものである。

【課題を解決するための手段および作用】

本発明者は、有機ケイ素工業用原料としての SiH_3 に着目、 SiH_2 から有機ケイ素化合物を合成する工業的ルートの開発に継続努力し、特定の原料を使用することによって本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに

類似の化合物としては、古い過去にアリルシラン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$) のチグラー型触媒の重合例が見られるに過ぎない (ジャーナル オブ ポリマー サイエンス (Journal of Polymer Science), Vol 31, No. 122, 181 (1958), イタリア特許 606018)。

これらの化合物に含まれるシリル基類は反応性に富み、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、

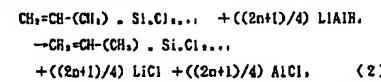


などとの種々の結合と反応し得る。これらの化合物はこの反応性を利用してシランカップリング剤、シリル化剤、脱水剤等に用いられ、また分子内の二重結合の重合性を利用してシリル基類を有するポリマーの重合用モノマーとして用いられる。

シリル基類を有するポリマーは更にコーティング剤、架橋剤、ハードコート剤、IPNなど種々の機能性材料として利用できる。

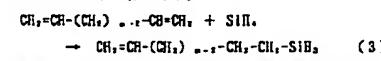
更に本発明にかかる化合物は非クロル系であり、廃食等のプロセス上の問題は全くない。

次に本発明にかかる化合物の製造方法について述べる。製造方法はいくつかあり、例えば下式 (2) に示すように還元剤 LiAlH_4 を用いてクロロシラン化合物を還元する方法がある。



しかしこの方法は、還元剤が高価であること、原料とするクロロシランが得がたいことから望ましい方法とは言えない。

経済的な方法は下式 (3) に示すように、 SiH_3 、 SiH_2 、 SiH_1 によるジエンのヒドロシリル化である。



更に、 SiH_2 、 SiH_1 の場合も同様の反応性を示す。

原料として用いられる SiH_3 、 SiH_2 、 SiH_1 は、近年の半導体産業の若しい

発展に伴い、半導体用ガスとして大量生産され、最近、工業的に安価に入手できるようになったものである。 SiH_4 の製造方法としては、例えば、ケイ素のマグネシウム合金 (Mg_2Si 等) をハロゲン化水素の水溶液と反応させる方法、四塩化ケイ素を水素化チウム等の還元剤で還元する方法、トリクロロシランの不均化反応による方法等が公知であるが、例えば、本発明においては、この何れの方法で生産されたものも好適に使用することが可能である。一方の α 、 ω -ジエン類も近年、種々不飽和化合物の二重結合の異性化、もしくは不均化反応の開発により様々なものが工業的に製造されるようになってきている。

ヒドロシリル化反応は前述のように熱、光などの方法によっても行い得るが、好ましく本発明者らが別に提案しているように(特願昭52-88871、同62-89888、同82-307429)触媒を用いる方法が好ましい。触媒としては、周期表(新実験化学講座、丸善株式会社発行(1977))における第V族、第VIA族、第VIIA族、第VIIIA族、第IVA族の金属からなる触媒またはこれらの金属の化合物を触媒構成成分に含む触媒である。例えば、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Cr 、 Mn 、 W 、 Mn 、 Ta 、 Be 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Zr 、 Nb 、 Bi もしくは Te または La や Cs などのランタン系列の金属、 Ac や Th などのアクチニウム系列の金属などの金属： $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_4$ 、 L_2NiI (オレフィン)、 L_2NiCl_2 、 L_2RhCl_2 、 L_2PdCl_2 、 L_2IrCl_3 、 L_2PtCl_6 、 $[(\text{オレフィン})\text{PtCl}_4]$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 、(ただし Mn はフェニル、 L は PPh_3 もしくは PPh_2)、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 TiH_4 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{COCHCOCH}_3$ 、 TiCl_3 、 $\text{TiO}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_4$ 、 ZrH_4 、 ZrCl_4 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_3)_2\text{COCHCOCH}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ZrH}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{VCl}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{V}(\text{CH}_3)\text{COCHCOCH}_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})$ 、 $\text{V}(\text{CO})_2$ 、 VCl_3 、 $\text{V}(\text{CH}_3)_2\text{COCHCOCH}_3$ 、 $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_2$ 、 $\text{V}(\text{CO})_3$ 、 TaCl_5 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Sm}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}(\text{CH}_3)_2\text{COCHCOCH}_3$ 、 SmCl_3 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HfCl}_4$ 、 CeCl_3 、 $\text{Ce}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{CH}_3)_2\text{COCHCOCH}_3$ 、 $\text{Ce}(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_4$ 、 $\text{Y}(\text{CH}_3)_2\text{COCHCOCH}_3$ 、 YCl_3 、 $\text{Y}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Sc}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Sc}(\text{CH}_3)_2\text{COCHCOCH}_3$ 、 ScCl_3 、 NbCl_5 、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、

NbH_5 、 $\text{Th}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 ThCl_4 などの金属錯体、または活性炭やシリカ、アルミナなどの金属酸化物に担持させた金属もしくは過酸化ベンゾイル、アソビスイソブチルニトリル等のラジカル開始剤などあげられる。

触媒は均一系または不均一系のものであり、これらは大部分は市販されていて容易に入手可能である。もちろん、これらは容易に合成することもできる。本発明は上述の金属またはその化合物を触媒の必須成分とするもので、これ以外の触媒成分を同時に含むことは勿論可能である。

本発明において、 SiH_4 と上述の炭化水素との反応は上記のような触媒の存在下に $0 \sim 400^\circ\text{C}$ で行われる。

この反応は、上記の反応温度と触媒を使用することを除くと特に制限はなく、気相、液相のいずれでも行い得る。

反応温度は $0 \sim 400^\circ\text{C}$ で、好ましくは $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲であり、触媒は均一、不均一のいずれでも良い。

反応を気相で行う場合には、 SiH_4 とガス状アルケン、アルキン等の炭化水素化合物を固体触媒表面に導入し反応させる方法、液相で行う場合には、例えば触媒を含む液状の炭化水素化合物に SiH_4 を吹き込むなどの方法が採用できる。後者の場合には、ベンゼン、ヘプタン、ヘキサン、トルエンなどの SiH_4 またはアルケン、アルキン化合物と反応しない有機化合物を溶媒に用いることができる。

反応圧には特に制限はないが、平衡上高圧であることが望ましく、また水素、アルゴン、窒素、ヘリウムなどのガス共存下で行うこともできる。

反応温度は上記したように $0 \sim 400^\circ\text{C}$ 、反応圧力は反応の平衡上、高圧であることが望ましいが、通常 $0 \sim 1000$ 気圧、好ましくは $0 \sim 100$ 気圧である。また仕込モル比は目的とする生成物の種類により、任意に変更することが可能であり、特に選択的に制限するものではないが、通常、(不飽和炭化水素/ SiH_4) = 0.01 \sim 100 の範囲である。また反応時間は、数分 \sim 数十時間の範囲で任意に選択することが可能である。

また、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 の場合もこれに類する。

実施例

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例 1

500 mL のオートクレーブに、 SiH_4 を 705mmol、1, 7-オクタジエンを 1350 mmol、触媒として $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ を 0.23mmol 仕込み、振押しながら反応温度 80°C で 20 時間反応させた。この時の反応圧は $40\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。反応終了後、生成物をガスクロマトグラフで分析したところ、主生成物は $\text{CH}_3=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-SiH}_3$ で、収量は 1295mmol (SI ベースでの収率 42%) であった。

分離後の $\text{CH}_3=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-SiH}_3$ に閉じ以下結果を得た。

元素分析 C 67.49, H 12.84, Si 19.83 wt%

理論値 C 67.52, H 12.75, Si 19.73 wt%

IR 2150 cm^{-1} ($\nu \text{Si-H}$) 980 cm^{-1} ($\delta \text{C-H}$) 820 cm^{-1} ($\delta \text{Si-H}$)

NMR 0.8ppm ($-\text{CH}_3\text{-SiH}_3$)、1.40ppm ($-\text{CH}_2\text{-}$)、2.10ppm ($=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-}$)、3.50ppm ($-\text{SiH}_3$)、4.80 \sim 5.70ppm ($\text{H}_2\text{C=CH-}$)

Mass 142 (M^+)

上記化合物 80mmol を LiOC_2H_5 を含む H_2O 溶液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 1963ml (理論値 1971 ml) であった。

実施例 2

実施例 1において、1, 7-オクタジエンのかわりに 1, 9-デカジエン 715 mmol を用いた以外は実施例 1 と同様に実験を行った。得られた主生成物は $\text{CH}_3=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-SiH}_3$ で、収量は 317mmol (SI ベースでの収率 44%) であった。

元素分析 C 70.11, H 13.22, Si 16.33 wt%

理論値 C 70.50, H 13.02, Si 16.49 wt%

IR 2125 cm^{-1} ($\nu \text{Si-H}$) 980 cm^{-1} ($\delta \text{C-H}$) 820 cm^{-1} ($\delta \text{Si-H}$)

NMR 0.8ppm ($-\text{CH}_3\text{-SiH}_3$)、1.40ppm ($-\text{CH}_2\text{-}$)、2.10ppm ($=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-}$)、3.50ppm ($-\text{SiH}_3$)、4.80 \sim 5.30ppm ($\text{H}_2\text{C=CH-}$)

Mass 170 (M^+)

上記化合物 30mmol を LiOC_2H_5 を含む H_2O 溶液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 1054ml (理論値 1071 ml) であった。

実施例 3

実施例 1において、1, 7-オクタジエンのかわりに 1, 13-テトラデカジ

エン 723mmol を用いた以外は実施例 1 と同様に実験を行った。得られた主生成物は $\text{CH}_3=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-SiH}_3$ で、収量は 208mmol (SI ベースでの収率 41%) であった。

元素分析 C 74.04, H 13.44, Si 12.32 wt%

理論値 C 74.25, H 13.35, Si 12.40 wt%

IR 2150 cm^{-1} ($\nu \text{Si-H}$) 980 cm^{-1} ($\delta \text{C-H}$) 820 cm^{-1} ($\delta \text{Si-H}$)

NMR 0.8ppm ($-\text{CH}_3\text{-SiH}_3$)、1.40ppm ($-\text{CH}_2\text{-}$)、2.10ppm ($=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-}$)、3.50ppm ($-\text{SiH}_3$)、4.80 \sim 5.30ppm ($\text{H}_2\text{C=CH-}$)

Mass 226 (M^+)

上記化合物 30mmol を LiOC_2H_5 を含む H_2O 溶液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 1955ml (理論値 1971 ml) であった。

実施例 4

実施例 1において、 SiH_4 のかわりに Si_2H_6 713mmol、触媒に活性炭に Pt を 5 wt% 搾持させたものを 0.42mmol (Pt のモル比) を用い反応温度を 250°C とした以外は実施例 1 と同様に実験を行った。得られた主生成物は $\text{CH}_3=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-SiH}_3$ で、収量は 93mmol (SI ベースでの収率 13%) であった。

元素分析 C 11.47, H 55.81, Si 32.39 wt%

理論値 C 11.69, H 55.73, Si 32.58 wt%

IR 2125 cm^{-1} ($\nu \text{Si-H}$) 980 cm^{-1} ($\delta \text{C-H}$) 820 cm^{-1} ($\delta \text{Si-H}$)

NMR 0.8ppm ($-\text{CH}_3\text{-SiH}_3$)、1.40ppm ($-\text{CH}_2\text{-}$)、2.10ppm ($=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-}$)、3.20ppm ($-\text{SiH}_3$)、3.65ppm ($-\text{SiH}_2$)、4.80 \sim 5.30ppm ($\text{H}_2\text{C=CH-}$)

Mass 173 (M^+)

上記化合物 30mmol を LiOC_2H_5 を含む H_2O 溶液で分解させ、水素ガス発生量を定量したところ 3338ml (理論値 3360 ml) であった。

【発明の効果】

本発明の方法によれば、近年の半導体産業の発展に伴い大量生産され、安価に入手できるようになつた SiH_4 を出発原料に用い、新たな有機ケイ素工業用原料として期待されるアルケニルシラン類およびその経済的で新規な合成ルートを提供することができる。本発明にかかるシラン類は、従来のアルキルクロロシリル系の基礎原料に好適に代替え可能なものであり、 Si-H 結合の高い反応性に起因

して高機能性の付与が可能であり、また非クロル系で腐食の心配がないなど多くの利点を有する有機ケイ素工業プロセスの開発を実現させるものである。

特許出願人 三井東圧化学株式会社